

RECEIVED 29 SEP 1997

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION: Georg SCHNITZER et al.

INTERNATIONAL
APPLICATION NO: PCT/EP94/00873

INTERNATIONAL
FILING DATE: 21 March 1994

FOR: DYEING CELLULOSE-CONTAINING TEXTILE
MATERIAL WITH HYDROGENATED INDIGO

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 USC 119,
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

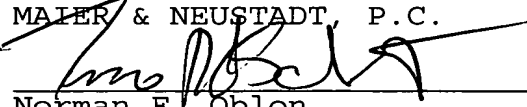
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the Applicant claims as a priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.:</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	P 43 10 122.4	30 March 1993
Germany	P 43 15 873.0	12 May 1993

Certified Copies of the corresponding Convention Application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application Number PCT/EP94/00873. Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618

Timothy R. Schwartz, Ph.D.
Registration No.: 32,171

Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
Docket No.: 524-2385-0 PCT

08/525655

PRIORITY DOCUMENT



Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in 6700 Ludwigshafen hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit katalytisch hydriertem Indigo"

am 12. Mai 1993 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole D 06 P 1/22, D 06 P 3/60 und D 06 P 5/20 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 21. Dezember 1993

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

K. Konvalin

München: P 43 15 873.0

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit
5 durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo, dadurch gekennzeichnet, daß man den während des Färbens durch Luftkontakt oxidierten Anteil des Leukoindigos in der Färbeflotte unter Verwendung eines Mediatorsystems elektrochemisch reduziert und die Färbung nach dem Aufziehen des Leukoindigos
10 auf das Textilmaterial in üblicher Weise fertigstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mediator Übergangsmetall enthaltende Komplexverbindungen einsetzt.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mediator unter den Färbebedingungen weitgehend reversible organische Redoxsysteme einsetzt.

20

25

30

35

40

Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit katalytisch hydriertem Indigo

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo.

10

Indigo stellt einen seit langer Zeit bekannten Küpenfarbstoff dar, der zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial, insbesondere von Baumwoll-Kettgarnen für Blue-denim-Artikel eingesetzt wird.

15

Zum Färben muß der wasserunlösliche Indigo zunächst durch Reduktion (Verküpen) in die wasserlösliche Leukoform überführt werden, die dann nach dem Aufziehen auf das zu färbende Material wieder zum Pigment oxidiert wird.

20

Bei den üblichen Färbeverfahren wird Indigo in einem dem Färbebad vorgelagerten Behälter in alkalischem Medium durch Zugabe von anorganischen Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit oder auch organischen Reduktionsmitteln wie Hydroxyaceton verküpt. Zusätzli-

25

che maschinenabhängige Anteile Reduktionsmittel werden während des Färbens verbraucht, da ein Teil des Leukoindigos in der Färbeflotte durch den Luftkontakt in den Luftgängen und an der Färbebadoberfläche oxidiert wird und wieder verküpt werden muß, weshalb auch dem Färbebad größere Mengen Reduktionsmittel zuge-

30

setzt werden (bis zu 70 % des Gesamtbedarfs).

Die genannten Verfahren haben den großen Nachteil, daß die Färbeabwässer eine hohe Belastung durch Sulfat oder Sauerstoff verbrauchenden organischen Substanzen aufweisen.

35

In der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 10 122.4 wird daher ein Färbeverfahren beschrieben, bei dem zur Färbung durch katalytische Hydrierung hergestellter Leukoindigo eingesetzt wird. Der Verbrauch an Reduktionsmittel wird dabei zwar deutlich ernied-

40

rigt, jedoch müssen auch hier abhängig vom verwendeten Färbemaschinentyp noch 30 bis 60 % der ursprünglichen Reduktionsmittelmenge eingesetzt werden, um den ungewollt während des Färbens durch Luftkontakt in der Färbeflotte entstehenden Indigo wieder zu reduzieren.

45

2

Weiterhin ist aus der WO 90/15182 ein Färbeverfahren bekannt, bei dem Indigo dem Färbebad in oxidiert Form zugesetzt und im Färbebad elektrochemisch reduziert wird, wobei sog. Mediatoren verwendet werden. Bei den Mediatoren handelt es sich um reversible Redoxsysteme, die den Farbstoff reduzieren, dabei oxidiert werden, an der Kathode wieder reduziert werden und erneut zur Farbstoffreduktion zur Verfügung stehen. Um jedoch die gesamte zum Färben notwendige Indigomenge zu reduzieren, sind enorme Ladungsmengen und große Elektrodenoberflächen erforderlich. Zudem müssen der Färbelösung größere Mengen Leitsalz zugesetzt werden (etwa 1,5 g/l NaOH, 30 g/l Na₂SO₄), um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und damit die Widerstandsverluste und auch die Elektrodenoberflächen möglichst klein zu halten. Das führt wiederum zu einer unerwünschten Sulfatbelastung des Färbeabwassers.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Färbeverfahren bereitzustellen, das die Nachteile auch der letztgenannten Verfahren nicht aufweist und nach dem ökologisch vorteilhaft gefärbt werden kann.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den während des Färbens durch Luftkontakt oxidierten Anteil des Leukoindigos in der Färbeflotte unter Verwendung eines Mediatorsystems elektrochemisch reduziert und die Färbung nach dem Aufziehen des Leukoindigos auf das Textilmaterial in üblicher Weise fertigstellt.

Beim erfindungsgemäßen Färbeverfahren werden in der Regel 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 25 und besonders bevorzugt 15 bis 20 gew.-%ige wäßrige Leukoindigolösungen eingesetzt.

Die Leukoindigolösungen haben im allgemeinen einen Alkaligehalt, insbesondere Natriumhydroxidgehalt, von 2 bis 10, bevorzugt 4 bis 5 Gew.-%. Ist für die Färbung ein höherer Alkaligehalt erwünscht, so kann dieser durch weitere Alkalizugabe zu der Leukoindigolösung oder zum Färbebad problemlos eingestellt werden.

Die Herstellung der Leukoindigolösungen kann, wie in der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 10 122.4 beschrieben, durch katalytische Hydrierung von Indigo in allgemein bekannter Weise erfolgen, insbesondere durch Reduktion eines alkalischen Indigo teigs (üblicherweise 10 bis 35 Gew.-% Indigo, 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid) unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysa-

3

tor bei einem Wasserstoffdruck von im allgemeinen 2 bis 4 bar und einer Temperatur von in der Regel 60 bis 90°C.

Beim erfindungsgemäßen Färbeverfahren wird der während des Färbens durch Luftkontakt in den Luftgängen und an der Färbebadoberfläche oxidierte Anteil an Leukoindigo durch elektrochemische Reduktion in Gegenwart eines Mediatorsystems wieder in die reduzierte Form zurückgeführt.

- 10 Die Elektroden können dabei aus den gängigen Materialien wie Edelstahl, Titan, Blei bestehen, bevorzugt ist beispielsweise Kupfer.

Das Elektrodenpotential wird so hoch eingestellt, daß die Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode vermieden wird, die Regeneration des Mediatorsystems aber gewährleistet wird, wobei die Elektronentransferüberspannungen zu berücksichtigen sind.

- 20 Als Mediatoren eignen sich reversible anorganische und organische Redoxsysteme, deren Redoxpotential kathodischer als das für die Reduktion von Indigo notwendige Potential von ca. -600 mV liegt.

Das Arbeitspotential kann vorteilhaft über eine Referenzelektrode kontrolliert und eingestellt werden. Bei der Verwendung von Kupferelektroden ist es nach oben auf ca. 1,1 V begrenzt. Üblicherweise wird man daher bei einem Potential von 600 bis 1100 mV arbeiten.

- 30 Beispiele für geeignete organische Mediatoren sind chinoide Verbindungen wie Anthrachinonsulfonsäuren und Hydroxyanthrachinone. In der Regel werden Konzentrationen von $0,5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$, bevorzugt um $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol organischer Mediator/l Färbebad verwendet.

- 35 Beispiele für geeignete anorganische Mediatoren sind Übergangsmetallkomplexsalze. Bevorzugt ist hier ein System aus Eisen (II/III)/Triethanolamin/Natronlauge im ungefähren Gewichtsverhältnis von 1 : 8 : 16 mit einem Potential bis etwa -980 mV. Übliche Konzentrationen liegen bei 0,2 bis 2, bevorzugt 0,4 bis 40 0,8 g FeSO_4 /l Färbebad.

Besonders vorteilhaft ist, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der Färbeflotte beim Einsatz der durch Hydrierung erhaltenen Leukoindigolösung auf umweltbelastende Zusätze von Leitsalzen wie Natriumsulfat verzichtet werden kann. Es werden weiterhin lediglich geringe

4

Mengen an Natronlauge benötigt, um den zum Färben optimalen pH-Wert einzustellen.

Zum Vergleich seien die elektrischen Leitfähigkeiten eines in der
5 WO 90/15182 beschriebenen Färbesystems (V) aus

- 1,4 g/l NaOH
a) 30 g/l Na₂SO₄ b) 0 g/l Na₂SO₄
4 g/l Triethanolamin
10 0,5 g/l FeSO₄·7H₂O
2 g/l Brillantindigo

und erfindungsgemäßer Färbesysteme (Ia bis f)

- 15 1,4 g/l NaOH
4 g/l Triethanolamin
0,5 g/l FeSO₄·7H₂O
x g/l Leukoindigo-Natriumsalz

20 in der folgenden Tabelle gegenüberstellt.

	Färbesystem	x g/l Leukoindigo-Na-Salz	Leitfähigkeit [mScm ⁻¹]
25	Ia	3,9	10,0
	Ib	7,7	11,7
	Ic	11,3	13,2
	Id	14,8	14,7
	Ie	21,4	17,5
30	If	33,3	23,8
	Va	-	37,5
	Vb	-	8,0

35 Auch ohne den Einsatz von Natriumsulfat als Leitsalz ergeben sich in den erfindungsgemäßen Färbesystemen insbesondere bei den bevorzugten Leukoindigogehalten von 7 bis 35 g/l (besonders bevorzugt sind 8 bis 15 g/l) ausreichende Leitfähigkeiten von
> 11 mScm⁻¹.

40

Um bei einem Vergleichsfärbesystem der WO 90/15182 ohne Zusatz von Natriumsulfat dieselbe Ladungsmenge umzusetzen, wäre eine bis zu dreifach höhere Spannung bzw. Elektrodenoberfläche bei verminderter Stromdichte erforderlich. Die Folge wäre ein bis zu drei-

45 fach höherer Energieverbrauch.

5

Aufgrund der Verwendung des vorreduzierten Indigos muß beim erfindungsgemäßen Verfahren nur der durch Luftkontakt während des Färbens entstehende Anteil an oxidiertem Leukoindigo wieder reduziert werden. Da das Ausmaß an Luftkontakt durch die verwendete

5 Färbearanlage bestimmt wird, sind Maschinentypen, bei denen kleine Färbebadoberflächen, eine geringe Anzahl von Quetschwerken und kurze Luftwege vorliegen, bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Breitfärbearanlagen (Slasher), bei denen eine Garnschar von ca. 4000 Fäden (Nm 12) gleichmäßig über

10 die Arbeitsbreite verteilt ist.

Unter diesen ist insbesondere eine Loopdye®-Anlage (Fa. Looptex, Lugano, CH) zu nennen, bei der nur ein Färbetrog mit zudem geringem Badvolumen und nur ein Quetschwerk verwendet werden.

15

Bei der Verwendung einer Loopdye-Anlage ist zur Reduktion des durch Luftkontakt entstehenden Indigos üblicherweise eine Nachsatzmenge von 40 g 90 %igem Natriumdithionit pro min (Gerndurchsatz 13 kg/min, Indigoeinsatz 2 %) erforderlich, bei Verwendung

20 einer Slasher-Anlage mit üblichem Badvolumen werden ca. 80 g 90 %iges Natriumdithionit/min benötigt.

Nach Umrechnung in elektrochemische Äquivalente ist beim Einsatz von vorreduziertem Indigo im Fall der Loopdye-Anlage ein Strom von insgesamt 821 A und im Fall der Slasher-Anlage von insgesamt 1334 A erforderlich. Wird hingegen nicht vorreduzierter Indigo eingesetzt, so werden auch bei Verwendung einer Loopdye-Anlage 5130 A zum Färben benötigt.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich also sowohl durch die ökologisch vorteilhafte als auch wirtschaftliche Arbeitsweise aus.

30

Zweckmäßigerweise geht man beim erfindungsgemäßen Färbeverfahren so vor, daß man die Färbeflotte durch eine Durchflußelektrolysezelle, die aus mehreren Teilzellen bestehen kann, deren Kathoden- und Anodenräume jeweils durch ein Diaphragma getrennt sind und deren Elektroden monopolar oder in Reihe geschaltet werden können. Die Fläche der Elektroden ist dabei so zu bemessen, daß bei

35

40

maximaler Stromdichte und einem Arbeitspotential unterhalb des H₂-Entwicklungspotentials genügend elektrochemische Reduktionsäquivalente zur Regenerierung des Leukoindigos zur Verfügung stehen.

- Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit katalytisch hydriertem Indigo

5 Zusammenfassung

- Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo, indem man den während des Färbens durch Luftkontakt oxidierten Anteil des Leukoindigos
- 10** in der Färbeflotte unter Verwendung eines Mediatorsystems elektrochemisch reduziert und die Färbung nach dem Aufziehen des Leukoindigos auf das Textilmaterial in üblicher Weise fertigstellt.

15

20

25

30

35

40

45